

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—20564

⑬ Int. Cl.³
C 07 C 143/79
A 01 N 41/06

識別記号

府内整理番号
7162—4H
7142—4H⑭ 公開 昭和56年(1981)2月26日
発明の数 2
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮ 2-シアノベンゼンスルホンアミド誘導体およびそれを有効成分とする植物病害防除剤

⑯ 特 願 昭54—95700

⑰ 出 願 昭54(1979)7月27日

⑱ 発 明 者 甲斐文夫

藤沢市今田299番地

⑲ 発 明 者 岩田道顕

横浜市神奈川区菅田町488西菅
田団地7街区3号棟103号室

⑳ 発 明 者 鈴木幸雄

藤沢市辻堂元町2丁目7番6号

⑳ 発 明 者 渡辺哲郎

横浜市神奈川区松見町2丁目39
0番地3

㉑ 発 明 者 関誠夫

東京都大田区田園調布3丁目16
番地5号

㉒ 発 明 者 関沢泰治

東京都渋谷区東三丁目2番4号
明治製菓株式会社
東京都中央区京橋2丁目4番16
号

㉓ 出 願 人 明治製菓株式会社

㉔ 代 理 人 弁理士 猪股清 外2名

明細書

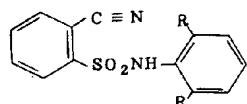
発明の名称

2-シアノベンゼンスルホンアミド誘導体およびそれを有効成分とする植物病害防除剤

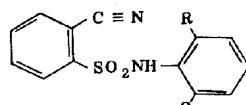
(式中、Rはそれぞれエチル基またはイソブロ
ピル基を示す)で示される化合物を有効成分と
する植物病害防除剤。

特許請求の範囲

1. 一般式

(式中、Rはそれぞれエチル基またはイソブロ
ピル基を示す)で示される2-シアノベンゼン
スルホンアミド誘導体。

2. 一般式



発明の詳細な説明

[1] 発明の背景

技術分野

本発明は、新規化合物およびその用途に関する。さらに具体的には、本発明は、新規なベンゼンスルホンアミド誘導体およびそれを有効成分とする植物病害防除剤に関する。

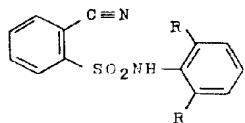
現在、紋枯病防除薬剤として広範囲に使用されている抗生素剤は、残効性が少ないため薬効不足が指摘され、耐性菌の出現が懸念されている。また一方、有機砒素剤も、紋枯病防除剤として使用されているが、有効成分の中に重金属が含まれているため、人畜に対する毒性ならびに環境汚染の点から問題があるなど、既存防除薬剤には多くの難点があり、新しい型の防除薬剤の開発が各界から強く要望されている。

〔I〕 発明の概要

要旨

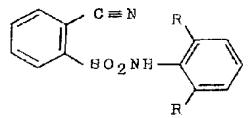
本発明は、新規なベンゼンスルホンアミド誘導体を提供することによつて上記の点に解決を与えるとするものである。

従つて、本発明による2-シアノベンゼンスルホンアミド誘導体は、一般式



(式中、Rはそれぞれエチル基またはイソプロピル基を示す)で示されるものである。

また、本発明による植物病害防除剤は、一般式



(式中、Rはそれぞれエチル基またはイソプロピル基を示す)で示される化合物を有効成分とする。

(3)

(式中、Rはそれぞれエチル基またはイソプロピル基を示す。以下の各々の式についても同じ)

一般式(I)の化合物のうち、Rがともにエチル基およびイソプロピル基であるもの、すなわち下記の化合物(1)および(2)が代表的である。

化合物(1)

2-シアノ-N-(2',6'-ジエチルフェニル)ベンゼンスルホンアミド

化合物(2)

2-シアノ-N-(2',6'-ジイソプロピルフェニル)ベンゼンスルホンアミド

2. 化合物の製造

本発明化合物は、式(I)中の希望の置換基ないし結合の導入ないし形成に合目的的な任意の方法によつて合成することができる。

適当な合成法の一つは、下記の反応式に示される反応によるものであつて、2-シアノベンゼンスルホン酸の水酸基に関する反応性誘導体、たとえばハロゲニド、特にクロリド、と2',6'-ジアルキルアニリン(II)とを反応させて、目的物(I)

るものである。

効果

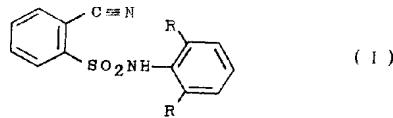
本発明による新規化合物は一般に広範囲の農園作物病害に防除活性を示すが、特にイネ紋枯病ならびにトマトおよびきりの立枯病にすぐれた防除効果を有している。

この新規化合物は重金属を含まない極めて低毒性の合成化合物であつて、人畜ならびに魚類に対する毒性は実用上全くなく、また作物に対する薬害も認められない。従つて、この化合物は、前記した既存薬剤の欠点を補なうに充分な作用性を有するものと考えられる。

〔II〕 発明の具体的説明

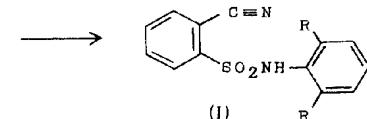
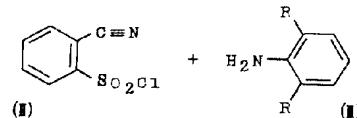
1. 化合物

本発明による化合物は、一般式(I)で示される。



(4)

を得る方法である。



53削除

化合物(I)と(II)との反応はハロゲン化水素の発生を併なうものであるから、種々の有機塩基ないし無機塩基を酸捕捉剤の酸捕捉剤の存在下に行なうのが好ましい。また、反応は、化合物(I)～(II)および場合により使用する酸捕捉剤の少なくともいずれかを所望濃度に溶解ないし分散させることができ、しかもこの反応を実質的に阻害しない溶媒ないし分散媒の存在下に行なうことができる。その場合に、過剰量の化合物(I)を酸捕捉剤兼容媒ないし分散媒として利用することができる。

この反応を行なうときの具体的な反応条件その

(5)

(6)

他は、後記実験例の記載および J. Am. Chem. Soc. 82, 1594 (1960) (文献1) または Beilstein Handbuch der organischen Chemie II, 376 (文献2) 記載の方法に準じて適宜選定すればよい。なお、原料の一つである化合物(I)は、たとえば、上記 J. A. C. S または Beilstein (文献1または文献2) の記載の方法に準じて合成することができる。

3. 化合物の有用性—植物病害防除剤

本発明による植物病害防除剤は、活性成分が前記の化合物(I)であることIC留意すべきことを除けば、農園芸用薬剤、特に殺菌剤、として採用し易い任務の形態ないし使用態様をとることができる。

具体的には、たとえば、本発明の化合物をそのまま、または水、固体粉末、その他の適当な担体を用いて稀釈し、必要に応じて展着剤等の補助剤を加えて使用するか、あるいは農薬製造に一般的に使用されている方法によつて各種の液体または固体担体を混合し、必要ならば湿润剤、展着剤、分散剤、乳化剤、固着剤などの補助剤を加えて、

(7)

農芸用薬剤または肥料を混合することもできる。本発明による防除剤は、作物の茎葉に散布して用いることができるほか、水面や水中あるいは土壤表面や土壤中に施用して用いることもできる。その場合に、両立性の農園芸用薬剤ないし肥料を混用することができる。そのような農園芸用薬剤には、たとえば、殺菌剤、殺虫剤、除草剤、植物生長調整剤などがある。

施用量は、対象病害の種類および程度、対象作物の種類、施用態様その他によつて変化するが、土壤に施す場合の例を挙げれば10アール当たり0.1 kg ~ 10 kg程度の施用量が一般に適当である。

4. 実験例

1) 化合物の合成

合成例1 化合物(I)の合成

2-シアノベンゼンスルホン酸クロリド2.01gと2,6-ジエチルアニリン3.0gとを混合し、攪拌しながら150℃に加熱した。発熱して反応し、透明な溶液は間もなく固化した。直ちに加熱をやめて放冷し、メタノールを加え、析出する結晶を

(9)

水和剤、液剤、乳剤、粉剤、粒剤などの製剤形態にして使用することができる。

これらの製剤を製造するに当つて、液体担体としては、本発明の化合物に対して溶剤となるものまたは補助剤によつて分散もしくは溶解させ得るもの、が用いられる。たとえば、クロシン、ジオキサン、アセトン、ジメチルスルホキサイド、動植物油、および界面活性剤など、固体担体としては粘土、カオリソ、タルク、珪藻土、シリカ、炭酸カルシウム、重碳酸カルシウムなどが用いられる。

このようにして得られる製剤中の有効成分の含量は、広い範囲で変更することができる。たとえば、液剤として使用する場合の液中濃度は10 ppm ~ 500 ppm程度が適当であり、粉剤あるいは粒剤の場合は本発明の化合物を1% ~ 20%程度の範囲で含有することが望ましい。このような濃度よりも高濃度に製剤化して、使用時に稀釈するようになることができることはいうまでもない。また、事情が許せば、製剤化に際しては両立性の他の農

(8)

薬過し、少量のメタノールで洗つて、2-シアノ-*N*-(2',6'-ジエチルフェニル)-ベンゼンスルホンアミド(一般式(I)に於てR=エチル基の化合物)1.3gを得た。

(1)融点 131.5 ~ 133℃ (再結晶溶媒メタノール)。

(2)赤外吸収スペクトル (Nujol) (cm⁻¹)
3230(NH)、2260(C≡N)、1660、1586、
1406、1334、1264、1192、1158、1132、
1068、1038、971、946、684、606

(3) NMRスペクトル (DMSO-d₆-TMS) δ
8.05 ~ 6.78 (7H、多重線、芳香環プロト
ン)、2.30 (4H、四重線、J = 7 Hz、
-CH₂-CH₃ × 2)、0.93 (6H、三重線、
J = 7 Hz、-CH₂-CH₃ × 2)

(4) Massスペクトル m/e 314 (M⁺)

(5)元素分析値(%) C 64.95、H 5.77、N 8.91
計算値 C 64.95、H 5.77、N 8.91
分析値 C 64.87、H 5.80、N 8.88

(10)

合成例 2. 化合物(2)の合成

2, 6-ジイソプロピルアニリン 6.48 g と 2-シアノ-1-ベンゼンスルホン酸クロリド 4.2 g を混合し、浴温 140 °C で攪拌しながら加熱した。透明な溶液は、次第に固化した。内温 120 °C に達して内容物が完全に固化したとき加熱をやめ、放冷し、メタノール 30 ml. を加えてスラリー状とし、析出している無色の結晶を濾過し、冷メタノールで洗つて、2.8 g の 2-シアノ-N-(2, 6-ジイソプロピルフェニル)-1-ベンゼンスルホンアミドの結晶が得られた。

(1) 融点 175 ~ 176.5 (分解)、(再結晶溶媒 メタノール)。

(2) 赤外吸収スペクトル (Nujol) (cm⁻¹)

3240(NH), 2260(C≡N), 1589, 1408, 1339, 1260, 1185, 1161, 1131, 1104, 1066, 928, 804, 773, 756, 703, 688, 625, 600, 571

(3) NMRスペクトル (DMSO-d₆-TMS) δ

8.05 ~ 6.82 (7 H, 多重線, 芳香環プロト

(11)

特開昭56-20564(4)

ン), 2.97 (2 H, 七重線, J = 6.5 Hz, -CH(CH₃)₂ × 2), 0.91 (12 H, 二重線, J = 6.5 Hz, -CH(CH₃) × 2)。

(4) 元素分析値 (%) C₁₉H₂₂N₂O₂S (342.46)

計算値 C 66.63, H 6.48, N 8.18

分析値 C 66.56, H 6.52, N 8.13

(5) Massスペクトル m/e

3.42 (M⁺), 2.99 (M⁺-CH(CH₃)₂)

2) 製剤化

製剤例 1. 水和剤

2-シアノ-N-(2', 6'-ジエチルフェニル)-1-ベンゼンスルホンアミド	20 重量部
クレー	10 "
珪藻土	65 "
リグニンスルホン酸	3 "
ポリオキシエチレンアルキル	
アリルエーテル	2 "

上記の成分物質を均一に混合粉碎して、水和剤組成物をつくり、所定濃度で10アール当たり100 ~ 150リットル散布する。

(12)

製剤例 2. 粉剤

2-シアノ-N-(2', 6'-ジイソプロピルフェニル)-1-ベンゼンスルホンアミド	4字加入
ベンゼンスルホンアミド	3 重量部
ステアリン酸カルシウム	1 "
無水珪酸粉末	1 "
クレー	48 "
タルク	47 "

上記の成分を混合粉碎して得た粉剤組成物を、10アール当たり4 kg 敷布する。

製剤例 3. 粒剤

2-シアノ-N-(2', 6'-ジエチルフェニル)-1-ベンゼンスルホンアミド	8 重量部
クレー	89 "
カルボキシメチルセルローズ	3 "

上記の成分物質を混合し、適当量の水を加えて練合型のうち乾燥してなる粒剤組成物を、10アール当たり3 kg 敷粒する。

3) 薬効試験

試験例 1. イネ紋枯病の防除効果試験

1/5000 アールのワグホルポットで栽培した穀

孕期の水稻(品種十石)に、前記製剤例 1 により製造した水和剤を所定濃度の散布液に調整したものを、薬剤散布装置スプレーガン (3 kg/cm²) を使用して、70 ml/3 ポットの割合で散布した。

当日接種区は、風乾後ただちに、ペプトン加用馬鈴薯汁寒天培地に48時間平面培養して得た紋枯病菌を径 0.5 cm のコルクボーラーで打抜いた含菌糸寒天片を株の中心、地表面から 15 cm のところへ挿入して接種を行なつた。また、後入の予防効果をみるため行なつた散布後 7 日目接種区は、薬液散布風乾後、7 日間ガラス温室内に静置したのちに、上記当日接種区に準じた方法で接種を行なつた。

接種後は、当日接種区および 7 日後接種区の両区とも、紋枯病菌の侵入進展を助長するためポット毎にビニル円筒で覆い、日中 30 °C および夜間 24 °C のガラス温室内に静置して発病させ、接種処理 10 日後に発病茎の病斑長を測定し、次式に従つて防除効を算出した。また害の発生状況は、同時に肉眼観察によつて行なつた。

(13)

(14)

$$\text{防除率} = \left(1 - \frac{\text{処理区の平均病害率}}{\text{無処理区の平均病害率}} \right) \times 100$$

結果は、下表に示す通りであつた。

供試薬剤	供試濃度 (ppm)	防除率		葉害	
		当日接種区	7日後接種区	当日接種区	7日後接種区
本発明の化合物(1)	400	100	100	—	—
	200	100	100	—	—
	100	100	100	—	—
	50	100	93	—	—
	25	92	72	—	—
	12	76	50	—	—
本発明の化合物(2)	6	52	25	—	—
	400	100	100	—	—
	200	100	100	—	—
	100	100	99	—	—
	50	98	78	—	—
	25	76	54	—	—
	12	55	30	—	—
	6	32	12	—	—

(15)

合物を所定濃度に調製して灌注液とし、ポット当たり100mlのこの液をビペットで地表面に均一に注下施用した。その後、接種菌の侵入進展を容易にするため、30℃～28℃のガラス温室内に搬入し、ポット内土壤の湿度をやゝ乾燥気味の状態で経過させて発病させた。調査は、播種3週間後までの発芽数および健全菌数を調べて、播種粒数に対する発芽率および発芽数に対する健全菌率を算出した。

結果は、下表に示す通りであつた。

対照薬剤 バリダ マイシン	100	100	96	—	—
	50	90	78	—	—
	25	75	60	—	—
	12	55	42	—	—
	6	20	0	—	—
無散布	0	0	0	—	—

試験例2. 苗立枯病防除試験

苗立枯病菌(リゾクトニア菌 A型菌)を馬鈴薯煎汁寒天培地上で培養し、3倍量の米糠とともに混合磨碎して、接種源をつくつた。供試作物としてトマト(品種ひかり)ならびにキュウリ(品種さつきみどり)を用い、殺菌細土壌をつめた1/5000アールワグネルポットに20粒/ポットの芽出し種子を播種および覆土し、上記の接種源と殺菌細土とを等量混合したものをその上に均一に散布して接種を行なつた。接種後、28℃の恒温室内に48時間静置したのち、試験例1の本発明の化

(16)

供試薬剤	供試濃度 (ppm)	発芽率 (%)	健全菌率 (%)	葉害
本発明の化合物(1)	2000	100	100	—
	200	100	100	—
	20	85	88	—
	10	35	57	—
本発明の化合物(2)	2000	100	100	—
	200	100	95	—
	20	65	77	—
	10	30	50	—
対照薬剤 (ベンタクロロニトロ ベンゼン)	2000	65	92	廿
	200	90	83	—
	20	30	33	—
無処理	0	25	0	—

出願人代理人 豪 股 清

(17)

(18)

(C) WPI / Thomson

AN - 1981-28284D [10]

AP - JP19790095700 19790727

PR - JP19790095700 19790727

TI - 2-cyano:benzene:sulphone amide derivs - useful as active ingredient in
plant disease controlling agent(BR 10.2.81)

IW - CYANO BENZENE SULPHONE AMIDE DERIVATIVE USEFUL ACTIVE INGREDIENT
PLANT

DISEASE CONTROL AGENT

PA - (MEIJ) MEIJI SEIKA KAISHA

PN - JP56020564 A 19810226 DW198116

BR8004670 A 19810210 DW198110

JP62007911B B 19870219 DW198711

IC - A01N41/06; C07C143/79

AB - A 2-cyanobenzenesulphone amide deriv. of formula (I) (where R is ethyl or isopropyl), is useful as a controlling agent for plant disease. The deriv. can be diluted by water, a solid diluent, or other adequate diluent, together with a wetting agent, a vehicle, a dispersant, an emulsifier, a tackifier, etc., in addn. to any other fungicide, insecticide, herbicide, a plant growth controller, etc., to form a wettable powder, liq. formulation, emulsion, dust, granule, etc. In mfg. the liq. formulation, e.g. a liq. carrier, e.g., kerosine, dioxane, acetone, DMSO, an animal or vegetable oil, a surfactant, etc., can be used, and also for dust, a solid carrier, e.g., clay, kaolin, talc, diatom earth, silica, CaCO₃, etc., cab be used. The proportion of the principal ingredient in these formulations can be altered in a wide range, but its pref. proportion of (I) is 10 ppm-500 ppm for the liq. formulation and 1-20% for dust and granule formulations.

The derivs. as the principal ingredient for a controlling agent for plant diseases has great control partic. against the blackleg disease of tomato, cucumber, etc., and Mongare disease of rice and also (I) is non-toxic to humans and animals including fish and also non-phytotoxic. Controlling agent contg. (I) can be applied directly on the stem and leaves of crops and plants or applied on the surfaces of water and soil or into water and soil.